

## CIRCUIT BOARD AND ITS PREPARATION

Publication number: JP8186351

Publication date: 1996-07-16

Inventor: SHIRAI MASAHARU

Applicant: IBM

Classification:

- international: **C23F1/02; H05K3/06; H05K3/26; H05K3/46; H05K3/00; H05K3/18; C23F1/02; H05K3/06; H05K3/26; H05K3/46; H05K3/00; H05K3/18; (IPC1-7): H05K3/46; H05K3/06; C23F1/02**

- European: H05K3/26

Application number: JP19940325145 19941227

Priority number(s): JP19940325145 19941227

Also published as:



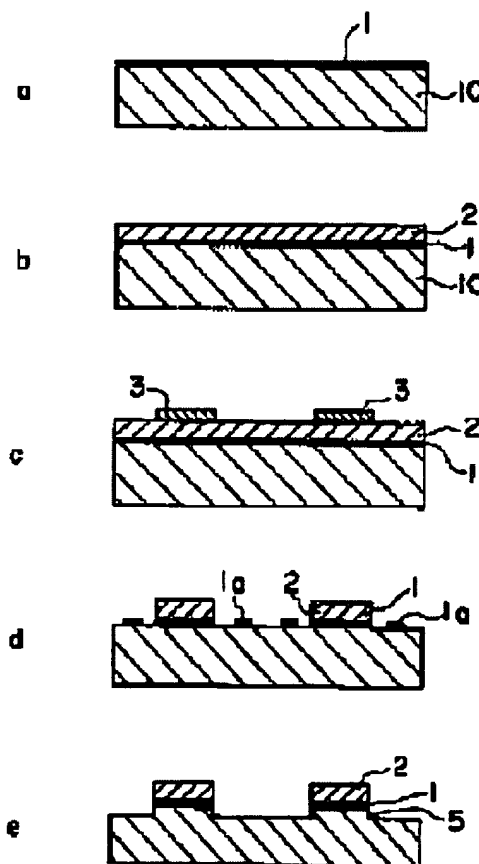
US5998739 (A1)

Report a data error here

### Abstract of JP8186351

**PURPOSE:** To provide a circuit board and manufacture thereof, in which the generation of a short circuit due to metals such as palladium is prevented, by completely removing these metals having a remaining catalytic action during etching in the circuit-board manufacturing process.

**CONSTITUTION:** At least a palladium adsorbing layer 1 is formed onto the surface of a board from an insulating material. A copper plating layer 2 is formed onto the surface of the palladium adsorbing layer 1. Photo-resist layers 3 for forming a conductor circuit are formed and etched, and the surface of the circuit board is oxidized. A permanganic acid treatment, a plasma treatment, an ozone treatment, etc., are used as the oxidation treatment. The surface of the board 10 excepting the photo-resist layers 3 is removed by an oxidation treatment while palladium 1a remaining on the surface of the board 10 is removed. This manufacture is effective for the treatment to the board such as a multilayer interconnection printed board (SLC).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-186351

(43)公開日 平成8年(1996)7月16日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/06		C		
C 2 3 F 1/02				
// H 0 5 K 3/46		B 6921-4E		

審査請求 有 請求項の数12 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-325145

(22)出願日 平成6年(1994)12月27日

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシー  
ズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSIN  
ESS MASCHINES CORPO  
RATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)

(72)発明者 白井 正治

滋賀県野洲郡野洲町大字市三宅800番地  
日本アイ・ビー・エム株式会社 野洲事業  
所内

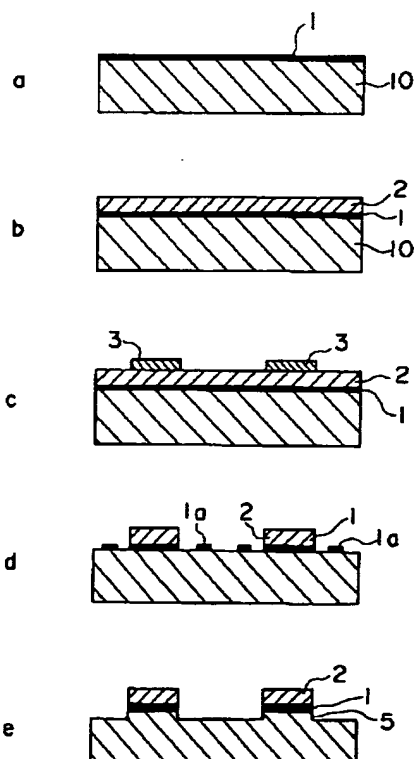
(74)代理人 弁理士 合田 潔 (外5名)

(54)【発明の名称】 回路板及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 回路板製造工程時におけるエッチング時に残存する触媒作用を有するパラジウム等の金属をほぼ完全に除去することによってこれらの金属に起因するショートが発生を未然に防止できる回路板とその製造方法を提供すること。

【構成】 絶縁材から基板10の表面に少なくともパラジウム吸着層1を設ける。このパラジウム吸着層1の表面に銅めっき層2を形成する。導体回路を形成するためのフォトレジスト層3を設け、エッチングした後、回路基板の表面を酸化処理する。酸化処理には、過マンガン酸処理、プラズマ処理、オゾン処理等がある。酸化処理によって、フォトレジスト層3以外の基板10の表面が除去され、同時に基板10の表面に残存するパラジウム1aが除去される。この製造方法は、例えば、多層配線プリント基板(SLC)の基板に対する処理に有効である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】絶縁材の基板上に該基板の表面に対して凸状の断面を有し前記基板の表面と水平に延びる導体回路が形成されている回路板であって、前記導体回路は第一の金属元素からなる導体層と、第二の金属元素が吸着した前記絶縁材の層と、前記第二の金属元素が吸着していない前記絶縁材の層とからなり、前記第二の金属元素は前記導体層を形成するときに使用するエッチング液中において前記第一の金属元素よりも貴であることを特徴とする回路板。

【請求項2】前記第二の金属元素は前記第一の金属元素の導体層を形成するときに、触媒として作用することを特徴とする請求項1の回路板。

【請求項3】絶縁材の基板上に、該基板の表面に対して凸状の断面を有し前記基板の表面と水平に延びる導体回路が形成されている回路板であって、前記導体回路は導体層と、パラジウムが吸着した前記絶縁材層と、パラジウムが吸着していない前記絶縁材の層と、からなることを特徴とする回路板。

【請求項4】前記パラジウムが吸着していない前記絶縁材の層は、前記基板と一体をなすことを特徴とする請求項3の回路板。

【請求項5】絶縁基板上に第一の金属元素の吸着層を設けるステップと、前記吸着層上に第二の金属元素の導体層を設け、エッチングにより導体回路を形成するステップと、前記導体回路を形成した前記絶縁基板の表面を酸化処理することにより前記絶縁基板の一部とともに前記吸着層に含まれた前記第一の金属元素を除去するステップと、を含むことを特徴とする回路板の製造方法。

【請求項6】前記第二の金属元素の導体層は前記第一の金属元素の触媒作用によって形成されることを特徴とする請求項5の回路板の製造方法。

【請求項7】前記第一の金属元素は前記エッチングで使用するエッチング液中において前記第二の金属元素よりも貴であることを特徴とする請求項5の回路板の製造方法。

【請求項8】絶縁基板上にパラジウム吸着層を設けるステップと、前記パラジウム吸着層に導体層を設け、エッチングにより導体回路を形成するステップと、前記導体回路を形成した前記絶縁基板の表面を酸化処理して、前記パラジウム吸着層を含む前記絶縁基板の一部を除去するステップと、を含むことを特徴とする回路板の製造方法。

【請求項9】前記導体層が、無電解めっき処理と該無電解めっき処理面に対する電気めっき処理で形成されることを特徴とする請求項8の回路板の製造方法。

【請求項10】前記回路板が、多層配線プリント板であることを特徴とする請求項8の回路板の製造方法。

【請求項11】前記酸化処理が、過マンガン酸処理であることを特徴とする請求項8の回路板の製造方法。

【請求項12】前記酸化処理が、プラズマ処理であることを特徴とする請求項8の回路板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は回路板及びその製造方法に係り、特に多層プリント配線板等の回路板の製造時におけるパラジウム等の触媒作用を有する金属の残存による弊害を防止するのに好適な回路板及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】回路板を作成する場合、回路板の表面の導体を形成する手段は、大きく分類すると3種類ある。すなわち、第1は、サブトラクティブ法と呼ばれる方法であって、絶縁材の表面に金属箔を接着した後、その金属箔上に回路となるべき部分にエッチングレジストを形成し、不要部分の金属箔をウェットエッチングにより除去して回路を形成する方法、第2は絶縁材の表面にスパッタリングにより導体層を形成した後、エッチングして回路を形成する方法、第3は、アディティブ法と呼ばれる方法であって、絶縁材の表面をPd（パラジウム）処理した後、耐めっきレジストで回路以外の部分を覆い、耐めっきレジストが覆われなかった部分に無電解法で導体を析出させる方法である。

【0003】一方、多層プリント配線板（SLC）においては、絶縁材の表面をPd（パラジウム）で処理した後、その全面に薄く無電解めっきを析出させ、エッチングにより導体回路を形成している。実際には、上記の無電解めっきの析出後、導体層の厚みを増すために電気めっきを行っている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】パラジウムは無電解めっきの際の触媒として働き、導体層を容易に形成させるのに有効であるが、通常のエッチング液に極めて溶解しにくいので、回路形成のため無電解めっき、電気めっきを形成した導体をエッチングする際にも残存する。

【0005】また、近年、部品接合用のパッドの表面処理として無電解めっき、無電解パラジウムめっき等が多く使用されるようになっており、絶縁材表面にパラジウムが残存すると、このパラジウムが触媒となって不要部分にも金やパラジウムが析出して回路のショートが発生する。

【0006】本発明の目的は、回路板の製造工程において残存するパラジウム等の触媒作用を有する金属を除去することによってこれらの金属に起因する回路のショートを未然に防止することができる回路板及びその回路板を製造するための方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成する

ために、本発明の回路板は、絶縁材の基板上に該基板の表面に対して凸状の断面を有し前記基板の表面に水平に延びる導体回路が形成されている基板であって、前記導体回路は第一の金属元素からなる導体層と、第二の金属元素が吸着した前記絶縁材の層と、前記第二の金属元素が吸着していない前記絶縁材の層とからなり、前記第二の金属元素は前記導体層よりも貴であることを特徴とする。更に、本発明の回路板は、絶縁材の基板上に、該基板の表面に対して凸状の断面を有し前記基板の表面と水平に延びる導体回路が形成されている回路板であって、前記導体回路は導体層と、パラジウムが吸着した前記導体層と、パラジウムが吸着していない前記絶縁材の層と、からなることを特徴とする。

【0008】また、本発明の回路板の製造方法は、絶縁基板上に第一の金属元素の吸着層を設けるステップと、前記吸着層上に第二の金属元素の導体層を設け、エッチングにより導体回路を形成するステップと、前記導体回路を形成した前記絶縁基板の表面を酸化処理することにより前記絶縁基板の一部とともに前記吸着層に含まれた前記第一の金属元素を除去するステップと、を含むことを特徴とし、さらに本発明の回路板の製造方法は、絶縁基板上にパラジウム吸着層を設けるステップと、前記パラジウム吸着層に導体層を設け、エッチングにより導体回路を形成するステップと、前記導体回路を形成した前記絶縁基板の表面を酸化処理して、前記パラジウム吸着層を含む前記絶縁基板の一部を除去するステップと、を含むことを特徴とする。

【0009】

【作用】パラジウム等の触媒作用を有する金属が吸着した吸着層が残留していると、その部分が触媒となって、予期しない場所に金属等が形成される。基板表面を酸化処理すると、吸着層中の樹脂が酸化され、樹脂中のC成分が酸化されてCO<sub>2</sub>となるので、吸着層と共にその中に含まれているパラジウム等の触媒作用を有する金属が除去されるため、予期しない場所に金属等が形成されることによって生じるショートの原因を未然に防止できる。

【0010】

【実施例】以下、本発明を図面に基づいて更に詳細に説明する。図1は、本発明の回路板の製造方法の一実施例を示す工程である。図1(a)は基板10上にパラジウム吸着層1を形成した状態を示している。基板10を構成する絶縁材としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリエステル等の熱硬化性樹脂、フッ素樹脂、ポリエチレン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド等の熱可塑性樹脂、の他に熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の樹脂と紙、ガラス不織布等との複合材等が挙げられる。

【0011】これらの絶縁材からなる基板10を塩化パラジウム溶液中に浸漬し絶縁材表面にパラジウムを吸着

させることによってパラジウム吸着層1が形成される。パラジウム吸着層1の代わりに予め絶縁材材料中にパラジウムを分散させて絶縁材の表面にパラジウムを介在させた状態で吸着させることもできる。このパラジウムは、通常は、樹脂に吸着された状態で樹脂表面に極めて薄い層をなして存在し、無電解めっきの場合における触媒として機能する。

【0012】このように表面にパラジウムが付着された絶縁材に対して、図1(b)に示すように無電解めっきによる銅めっき層2からなる導体層が形成される。この導体層としては、SLCの場合のように、無電解めっき面に必要に応じて電気めっきを施して導体層を形成したものであってもよい。

【0013】次に図1(c)に示すように導体層に対して回路となるべき部分にフォトリソ層3が形成され、その後銅めっき層2の不要部分をエッチング液で溶解除去する。この場合、レジストとしては、例えば、感光性ドライフィルム、感光性液状レジスト、感光性電着レジスト、非感光性スクリーン印刷レジスト等が使用でき、また、エッチング液としては、塩化第二銅、塩化第二鉄、硫酸と過酸化水素混合液等が使用できる。

【0014】上記のようなエッチングにより図1(d)に示すように絶縁材からなる基板10の表面に導体回路が形成される。回路間の銅等からなる導体層をエッチングする際、絶縁材の表面に付着したパラジウムもエッチング時に除去される導体層と共にある程度除去される。しかし、エッチングの際に一部のパラジウム1aは除去しきれずに絶縁材としての基板10の樹脂に吸着された状態でそのまま残存する。

【0015】そこで、図1(e)に示すように回路が形成された状態の基板(回路板)に残存するパラジウムが吸着された樹脂の表面を酸化処理する。酸化処理の手段は、過マンガン酸処理、プラズマ処理、オゾン処理等が使用される。特にパラジウムの除去効率の点からは過マンガン酸処理、プラズマ処理が好適である。

【0016】この過マンガン酸処理においては、回路板を過マンガン酸による処理の前に回路板を膨潤剤に浸漬することが望ましい。膨潤剤は、絶縁材の表面を膨潤させ、以後の工程における酸化処理において、樹脂表層部の除去の有効となる。

【0017】膨潤剤としては、例えば、ジエチレングリコール-n-ブチルエーテル、アニオン系界面活性剤及び水酸化ナトリウムからなるものが好適に使用される。回路板を膨潤剤に浸漬する際、膨潤剤を60~80℃程度に加熱し、浸漬時間は3~10分が好ましく、更に75~80℃で7分程度浸漬することが好ましい。

【0018】膨潤剤に対する浸漬処理後、回路板を水洗し、その後、過マンガン酸処理を行う。過マンガン酸処理に際しては、例えば、過マンガン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム及び過硫酸ナトリウムからなる樹脂エッチ

ング液が使用される。回路板は65～85℃、好ましくは、70～85℃に加温された樹脂エッチング液に3～15分、好ましくは10分程度浸漬処理する。その後、回路板を水洗し、次いで43～51℃に加温した中和剤に5～7分浸漬して中和し、その後さらに水洗する。

【0019】また、回路板の酸化処理としてプラズマ処理も有効である。プラズマ処理の場合、回路板が設置された容器内を0.1～10 Torr、好ましくは、0.1～0.5 Torrの真空下に保持し、この容器内に酸素ガスとフロンガスとの混合ガスを流して回路板表面を酸化処理する。混合ガス中のフロンガスの混合量は、0～50%、好ましくは、3～20%であり、容器内への混合ガスの流量は、0.3～2 l/分、処理時間は1～15分、望ましくは3～7分が好ましい。さらに酸化処理としてオゾンによる処理を行うこともできる。

【0020】このような酸化処理によって、パラジウムが吸着している樹脂の表面において樹脂が酸化され、樹脂中のC成分が酸化されてCO<sub>2</sub>となる。このCO<sub>2</sub>が発生する際、この樹脂表面が膨潤しているため、パラジウムが吸着している樹脂表面が除去されやすくなる。従って、樹脂表面の除去処理により樹脂の表面に吸着しているパラジウムも同時に除去される。図1(e)は酸化処理後の回路板の断面を示しており、基板10を構成する樹脂の表面は、導体回路以外の部分が酸化処理により除去され、図中、5で示す段差分の樹脂層が除去されたことになる。

【0021】上記した実施例においては、特に導体層を形成する金属元素として銅を用い、かつ、この銅によって導体層を形成する金属元素に対して触媒作用を有する金属元素としてパラジウムの例を示したが、本発明は、導体層を形成する金属元素としては、銅以外の導電性の金属元素でもよく、また、導体層を形成する金属元素に対してパラジウム以外の触媒作用を有する金属元素を任意に選定することができる。ただし、導体層を形成する際の触媒作用を有するパラジウム等の金属元素は、導体層をエッチングする際のエッチング液中において、導体層を構成する金属元素よりも貴であることが必要である。

【0022】従って、上記のような製造方法によって得られる回路板は、図1(e)から明らかなように、絶縁材の基板10の表面と水平に延びる導体回路が形成されており、この導体回路は、導体層2と、パラジウム1等の触媒作用を有する金属元素が吸着した絶縁材の層（この絶縁材の層は、絶縁材からなる基板10と一体をなしている。）と、パラジウム1等の触媒作用を有する金属元素が吸着していない絶縁材の層（酸化処理によって表面が除去された絶縁材の層）とからなっている。

【0023】

【実施例】

比較例

最外層の全面にめっきされた銅を塩化第二銅でエッチングすることにより回路を形成した状態のSLC基板を無電解銅めっき液（キューボジット252：シブレイ・ファーマー・ファースト社製）に24時間浸漬した。

【0024】実施例1

最外層の全面にめっきされた銅を塩化第二銅でエッチングすることにより回路を形成した状態のSLC基板を70℃に加温した膨潤剤（サーキュボジットMLBコンジショナー211：シブレイ・ファーマー・ファースト社製）で5分間処理し充分水洗した後、75℃に加温した樹脂エッチング液（過マンガン酸ナトリウム液：サーキュボジットMLBプロモータ213：シブレイ・ファーマー・ファースト社製）に8分間浸漬処理を行った。充分水洗した後、SLC基板を45℃に加温した中和剤（硫酸：（サーキュボジットMLBニュートライザー216：シブレイ・ファーマー・ファースト社製）に6分間浸漬して中和処理を行った後、充分水洗した。この処理を終えたSLC基板を無電解銅めっき液（キューボジット252：シブレイ・ファーマー・ファースト社製）に24時間浸漬した。

【0025】実施例2

最外層の全面にめっきされた銅を塩化第二銅でエッチングすることにより回路を形成した状態のSLC基板を0.2 torrの減圧下で酸素とフロンの比9：1の混合ガスを1.5 l/分の割合で流しながら5分間処理した。この処理を終えたSLC基板を無電解銅めっき液（キューボジット252：シブレイ・ファーマー・ファースト社製）に24時間浸漬した。

【0026】上記の比較例と実施例1及び実施例2における無電解銅めっき処理後の基板表面の状態を観察した。

【0027】無電解銅めっき処理後の表面観察

比較例：銅がエッチングされ、露出していた銅回路のエポキシ樹脂表面に銅が析出されているのが観察された。

【0028】実施例1：銅回路間のエポキシ樹脂表面は、無電解銅めっき処理前と同じ状態で銅の析出は観察されなかった。

【0029】実施例2：銅回路間のエポキシ樹脂表面は、無電解銅めっき処理前と同じ状態で銅の析出は観察されなかった。

【0030】上記の表面観察結果から明らかなように、エッチングにより導体回路が形成された基板に対して過マンガン酸処理（実施例1）及びプラズマ処理（実施例2）を行った場合、再度の無電解銅めっきを行っても銅が析出していない。このことは、再度の無電解銅めっきの際に、絶縁層としてのエポキシ樹脂の表面にパラジウムが残存していないためにパラジウムを触媒として銅が析出されないことを示している。また、比較例の場合、絶縁層としてのエポキシ樹脂の表面にパラジウムが残存しているため、このパラジウムを触媒として銅が析出さ

れたことを示している。

【0031】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、多層プリント配線板等の回路基板の製造時のエッチングにおいて残存する、導体層を形成する際の触媒として作用するパラジウム等の金属を除去し、このパラジウム等の金属による金属析出に起因するショートが発生を未然に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の回路板の製造方法の一実施例を示す工程図である。

【符号の説明】

- 1 パラジウム吸着層
- 1 a 残存パラジウム吸着層
- 2 銅めっき層
- 3 フォトリソグレイ層
- 5 段差樹脂層
- 10 基板

【図1】

